

011203251 **Image available**

WPI Acc No: 1997-181175/199717

Related WPI Acc No: 1999-076359

XRAM Acc No: C97-058566

XRPX Acc No: N97-149024

Ultrasound measuring head and/or sensor - comprising piezoelectric composite body connected by electrodes

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE)

Inventor: HARADA K; IZUMI M; KAWACHI M; KOBAYASHI T; SAITO S; SHIMANUKI S;

YAMASHITA Y

Number of Countries: 003 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19637397	A1	19970320	DE 1037397	A	19960913	199717 B
JP 9084194	A	19970328	JP 95234843	A	19950913	199723
JP 9188597	A	19970722	JP 96823	A	19960108	199739
<u>US 6020675</u>	A	20000201	US 96713524	A	19960913	200013
			US 9838145	A	19980311	
DE 19637397	C2	20001130	DE 1037397	A	19960913	200062

Priority Applications (No Type Date): JP 96823 A 19960108; JP 95234843 A 19950913; JP 97122384 A 19970513

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19637397	A1	18		G01N-029/22	
JP 9084194	A	5		H04R-017/00	
JP 9188597	A	9		C30B-029/32	
US 6020675	A			H01L-041/08	CIP of application US 96713524
DE 19637397	C2			G01N-029/22	

Abstract (Basic): DE 19637397 A

Ultrasound measuring head and/or sensor comprises: (a) a piezoelectric composite body (1) consisting of a piezoelectric monocrystal and a resin; and (b) electrodes (3,4) connected to the body (1). Prod'n. of an oxide monocrystal is also claimed.

USE - The oxide monocrystal is used in ultrasound measuring head and/or sensor (claimed), and also capacitors, optical materials, etc.

ADVANTAGE - The monocrystal has no cracks and has stable properties after polarisation

Dwg.1/5

Title Terms: ULTRASONIC; MEASURE; HEAD; SENSE; COMPRISE; PIEZOELECTRIC; COMPOSITE; BODY; CONNECT; ELECTRODE

Derwent Class: A85; A89; L02; L03; P31; S03; U11; V06

International Patent Class (Main): C30B-029/32; G01N-029/22; H01L-041/08; H04R-017/00

International Patent Class (Additional): A61B-008/00; C30B-001/10; G01N-029/24; H01L-041/09; H01L-041/18; H01L-041/22

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-E13; A12-E15; L03-D04D

Manual Codes (EPI/S-X): S03-E08X; V06-L02; V06-M06; V06-M11

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; P0464-R D01 D22 D42 F47

002 018; ND01; K9938; Q9999 Q9392 Q7330; Q9999 Q7874; Q9999 Q7363 Q7330 ; Q9999 Q8264-R; B9999 B3985 B3974 B3963 B3930 B3838 B3747 .

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-188597

(43)公開日 平成9年(1997)7月22日

(51)Int.Cl.
C 30 B 29/32
1/10
// H 01 L 41/18

識別記号

府内整理番号

F I
C 30 B 29/32
1/10
H 01 L 41/18

技術表示箇所
A
101A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全9頁)

(21)出願番号

特願平8-823

(22)出願日

平成8年(1996)1月8日

(71)出願人

000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者

山下 洋八
神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社
東芝柳町工場内

(72)発明者

幅實 審治
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者

原田 耕一
神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社
東芝柳町工場内

(74)代理人

弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化物単結晶の製造方法

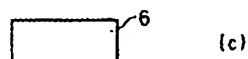
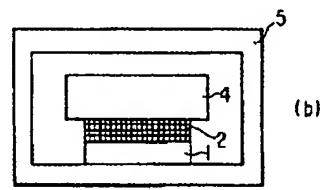
(57)【要約】

【課題】 $Pb\{(B^1, B^2)_{1-x}Ti_x\}O_3$ で表
わされる単結晶を作製した時に、単結晶の内部にクラッ
クや異物が取込まれにくく、さらに分極後においても、
振動子に割れの発生しない酸化物単結晶の製造方法を提
供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表わされ、焼結密度
が理論密度の99%以上の複合ペロブスカイト化合物から
構成され、1つの面が平滑であるセラミック焼結体の平
滑面と、このセラミックス焼結体の格子定数の±10%以
内の格子定数を有し、1つの面が平滑である種単結晶の
平滑面とを接触させ、密閉容器内で鉛霧圧気中、1000～
1450°Cの温度で加熱することを特徴とする。

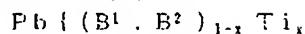
$Pb\{(B_1, B_2)_{1-x}Ti_x\}O_3$ 一般式
(1)

(上記一般式(1)中、xは0以上0.55以下の値で
あり、B₁はZn, Mg, Ni, Sc, Yb及びInか
ら選択され、B₂はNb又はTaである。)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表わされ、焼結密度が理論密度の99%以上の複合ペロブスカイト化合物から構成され、少なくとも1つの面が平滑であるセラミック焼結体の平滑面と、このセラミックス焼結体の格子定数の±10%以内の格子定数を有し、少なくとも1つの



(上記一般式(1)中、xは0以上0.55以下の値であり、B¹はZn, Mg, Ni, Sc, YbおよびInから選択された少なくとも1種類であり、B²はNbまたはTaである。)

【請求項2】 上記複合ペロブスカイト化合物をA BO₃と表わした際、AサイトとBサイトとの比(A/B)が1.00以上1.10以下である請求項1記載の酸化物単結晶の製造方法。(AはPbであり、Bは[(B¹, B²)_{1-x} Ti_x])である。)

【請求項3】 上記種單結晶の組成系が、前記ペロブスカイト化合物の組成系と同一である請求項1記載の酸化物単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸化物単結晶材料の製造方法に係り、特に、圧電材料や誘電体材料として好適に使用される酸化物単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 マグネシウムニオブ酸鉛、Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃ (PMN) および Pb(In_{1/2} Nb_{1/2})O₃などのリラクサと総称される複合ペロブスカイト化合物を主成分とし、これにチタン酸鉛、およびシリコン酸鉛などが添加された材料は、積層セラミックコンデンサーの誘電体材料 (U.S.P. 4,818,736) や圧電アクチュエータ用材料として広く用いられている。また、これらの単結晶材料も、光学用 (U.S.P. 3,453,561) や医用圧電単結晶 (U.S.P. 5,402,791) として応用されている。

【0003】 これらの材料の単結晶は、その光学的特性や圧電特性、誘電特性などに優れていることから、今後の応用が期待されている。特に、医療機器や非破壊検査機の分野において、超音波圧電振動材料としてこれらの単結晶材料を用いると、解像度や感度の著しい向上が予測される。これらの装置では、対象物の内部状態を画像化するために、送信・受信の振動子として超音波プローブが用いられている。このような超音波プローブが採用された超音波画像装置としては、例えば、人体内部を検査するための医用診断装置、および金属溶接内部の探傷を目的とする検査装置などが挙げられる。

【0004】 従来、これらの装置には、ジルコンチタン酸鉛 (PZT) と呼ばれる圧電セラミック材料を超音波プローブに用いてきたが、このPZTの特性は過去20年間でほとんど改善されておらず、新材料の探索が行な

面が平滑である種單結晶の平滑面とを接触させる工程と、

前記平滑面同士を接触させたセラミックス焼結体および種單結晶を、密閉容器内で鉛霧団気中、1000~1450°Cの温度で加熱する工程とを具備する酸化物単結晶の製造方法。

一般式(1)

われて來た。そこで、最近、Pb[(B¹, B²)_{1-x} Ti_x]O₃ で表わされる2成分系からなる圧電単結晶が、新材料の候補として着目されつつある。ここで、B¹はZn, Mg, Ni, Sc, InおよびYbから選択される少なくとも一つであり、B²はNbまたはTaの少なくとも1種類から選択され、チタン酸鉛が0~55モル%の範囲にある圧電単結晶材料である。このペロブスカイト化合物は、鉛の10モル%以下が、Ba, Sr, CaおよびLaから選択された少なくとも一つで置換されることもある。

【0005】 前述のようなペロブスカイト化合物からなる単結晶を用いると、高感度信号が得られる低周波でも振動子が薄くなり、振動子をアレイ状に切断する際にには、ダイシングマシンのブレードの切り込み深さが浅くなつて、薄いブレード厚でも垂直に切り込むことができる。このため、製造歩留りが向上し、かつ、サイドロープの低減された超音波プローブを提供できる。さらに、前述のペロブスカイト化合物は、従来のPZT系圧電セラミックと同等以上の比誘電率を有していることから、送受信回路とのマッチングが良好となり、ケーブルや装置浮遊容量分による損失が低減された高感度な信号が得られるようになった。

【0006】 これらの単結晶の超音波振動子を用いた超音波プローブでは、従来のPZT系圧電セラミックを用いた超音波プローブと比較して、5dB以上も大きい高感度な信号が得られる。そのため、Bモード像の場合には、身体的変化による小さな病変や空隙を深部まで明瞭に見ることのできる高分解能の画像が得られる。また、CFM像などを得ることができるドップラーモードの場合には、直徑が数μm程度の微小な血球からの反射エコーも大きい信号が得られるようになった。

【0007】 このように、前述の単結晶を用いて低周波数駆動の超音波プローブを製造すると、薄い単結晶を用いることができ、薄いブレードでも短冊状振動子を寸法精度良く切断することができる。その結果、加工精度上の歩留りが向上し、感度の低下やサイドロープレベルの増加を抑制することが可能となった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、Pb[(B¹, B²)_{1-x} Ti_x]O₃ 等の固溶系単結晶は、その内部に異物やクリック、あるいは傷が存在しやすく、超音波プローブ用の振動子として作製する際に、これらの欠陥領域を避けなければならない。超音波

診断装置用の心臓プローブ用振動子に要求される標準的なサイズは、 $1.5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ であるものの、結晶内部の異物等の領域を避けて切り出すために、この形状の振動子の作製歩留まりが極めて悪いのが現状である。

【0009】また、このような振動子に電極を形成した後、直流電圧を印加して分極処理を施した際には、振動子に割れが発生するという問題があった。この振動子の割れは、はなはだしい場合は50%にも及ぶため、振動子の量産に著しい支障をきたしていた。

【0010】そこで、本発明の目的は、上記の問題点を解決すべく、 $\text{Pb}\{(B^1, B^2)_{1-x} \text{Ti}_x\}\text{O}_3$ で表わされる単結晶を作製した時に、単結晶の内部にクラックや異物が取り込まれにくく、さらに分極後においても、振動子に割れの発生しない酸化物単結晶の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、銳意研究した結果、 $\text{Pb}\{(B^1, B^2)_{1-x} \text{Ti}_x\}\text{O}_3$ で表わされる単結晶内部の異物やクラック等は、その製造方法に起因して生じることを見出だした。従来、これらの単結晶は、酸化鉛を主成分とするフラックスを用いて、



(上記一般式(1)中、 x は0以上0.55以下の値であり、 B^1 はZn, Mg, Ni, Sc, YbおよびInから選択された少なくとも1種類であり、 B^2 はNbまたはTaである。)

以下、本発明の製造方法を詳細に説明する。

【0015】本発明の酸化物単結晶の製造方法に用いられるセラミックス焼結体は、上述の一般式(1)で表わされる複合ペロブスカイト化合物である。このペロブスカイト化合物の焼結密度が理論密度の99%未満の場合には、均一な単結晶を得ることができず、得られた結晶の表面に電極を形成して分極処理を施した際に、割れが発生しやすくなる。

【0016】一般式(1)において、 x が0.55を越えると、得られた結晶が分極により極めて割れやすくなり、得られた単結晶の絶縁抵抗が低下して分極が困難となる。なお、 B^1 および B^2 が前述の元素以外の場合には、PZTセラミックスよりも優れた圧電特性を示す単結晶材料を得ることが困難となってしまう。

【0017】上記ペロブスカイト化合物は、 ABO_3 とした際のAサイトとBサイトの比(A/B)が1.00以上1.10以下であることが好ましい。なお、AおよびBは、それぞれPbおよび $\{(B^1, B^2)_{1-x} \text{Ti}_x\}$ を表す。 (A/B) が1.00未満では、単結晶の成長速度が著しく遅いために実用的でなく、一方、 (A/B) が1.10を越えると、余分のAサイト成分である酸化鉛が、単結晶の内部に含有されやすくなる。また、これらの過剰の酸化鉛は、密閉容器内部に置かれ

フラックス法やキロボーラス法、ブリッジマン法、およびフローティングゾーン法等により高温度で製造されていた。このため、得られた単結晶の内部にクラックやフラックスおよびバイロクロア構造の異物が生じやすくなり、大型で良好な単結晶を得ることが困難となっていた。

【0012】そこで、フラックスを用いずに単結晶を製造することが、内部にクラック等を有しない均一な単結晶を得るための有効な方法であると考え、本発明を成すに至った。

【0013】すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表わされ、焼結密度が理論密度の99%以上の複合ペロブスカイト化合物から構成され、少なくとも1つの面が平滑であるセラミック焼結体の平滑面と、このセラミックス焼結体の格子定数の±10%以内の格子定数を有し、少なくとも1つの面が平滑である種単結晶の平滑面とを接触させる工程と、前記平滑面同士を接触させたセラミックス焼結体および種単結晶を、密閉容器内で鉛雰囲気中、1000~1450°Cの温度で加熱する工程とを具備する酸化物単結晶の製造方法を提供する。

【0014】



た酸化鉛供給源であるジルコン酸鉛などの材料から供給することができる。

【0018】前述の複合ペロブスカイト化合物は、鉛の一部をBa, Sr, Ca, Laのいずれか一つで置換することもでき、この場合には、単結晶の成長速度が極めて遅くなるのを避けるために、置換される割合は、鉛の10モル%以下とすることが好ましい。

【0019】かかる複合ペロブスカイト化合物は、遷移金属であるMn, Co, Fe, Sb, W, CuおよびHf等；ランタニド元素；またはアルカリ金属を少量含んでも良い。なお、大きな圧電定数を維持するために、これらの含有量は最大でも1mol%以下であることが好ましい。

【0020】上記一般式(1)における B^1 元素と B^2 元素との比は、通常、化学量論比で決まる値±0.02程度であるが、この比を±0.2程度の割合でずらすことも可能である。

【0021】上記ペロブスカイト化合物中には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 PtO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、および Bi_2O_3 等の添加物が含有されていてよい。この場合、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 および PtO の含有量は、0.5モル%以下であることが好ましく、その他の添加物の含有量は、1モル%以下であることが好ましい。不純物の含有量がこの範囲を越えると、ペロブスカイトの結晶以外に、誘電率が小さいバイロクロアの結晶が発生しやすくなり、結晶に欠陥が多くなるためである。

【0022】また、上記ペロブスカイト化合物は、さらに5モル%以下のZrO₂を含んでも良い。ZnO₂の割合が5モル%を越えると、単結晶の成長速度が極端に低下し、さらに結晶内部における組成のバラツキが多くなるためである。

【0023】上述の普通焼結のみならず、セラミックス焼結体は、熱間静水圧プレス(HIP)またはホットプレスにて作製することができる。かかる方法を用いることによって、理論密度の99%以上の焼結密度を有する焼結体が容易に得られる。

【0024】また、本発明に用いられるセラミックス焼結体の大きさは、所望の単結晶の用途に応じて適宜選択することができる。例えば、医療用超音波プローブ用には15×15～17×0.5mm³程度とすることができる。このセラミックス焼結体の平滑面は、平滑度±1.0μm程度であることが好ましく、鏡面研磨されていることが最も好ましい。

【0025】なお、セラミックス焼結体の格子定数は、通常3.88～4.15オングストローム程度である。本発明の製造方法に用いられる種单結晶は、前述のセラミックス焼結体の格子定数との差が±10%以内の格子定数を有していれば特に限定されず、任意の単結晶を用いることができる。また、単結晶上に形成された金属は、その下地単結晶の方位に従い配向する性質があり、これらの金属を中間に形成してもよい。通常、Pt等が前記金属として用いられる。格子定数の差が10%を超える種单結晶を用いると、得られた単結晶を分極した際に割れが発生しやすくなる。また、この場合には、10mm以上のサイズの単結晶を製造することが困難となる。なお、セラミックス焼結体の格子定数と種单結晶の格子定数との差は、小さいことが好ましく、成分の相互拡散を抑えるためには、格子定数が同一であることが最も好ましい。

【0026】格子定数の条件を満たしていれば、本発明の方法に用いられる種单結晶は、セラミックス焼結体とは全く異なる材料(例えばMgOやSrTiO₃)とすることもできる。しかしながら、種单結晶の組成をセラミックス焼結体の組成と同一にすると、20mm角以上の単結晶を作製した後、冷却する際に割れが発生しにくくなるので好ましい。

【0027】なお、種单結晶の大きさは、セラミックス焼結体の大きさに応じて適宜選択することができるが、セラミックス焼結体と同等の大きさとすることが好ましい。この種单結晶の厚さは、少なくとも0.3mm以上であれば十分であり、少なくとも1つの平滑面は、平滑度±1.0μm程度であることが好ましく、鏡面研磨されていることが最も好ましい。

【0028】本発明の方法を用いた酸化物単結晶の製造に当たっては、まず、図1(a)に示すように、所定の種单結晶1とセラミックス焼結体2とを用意する。これ

らの材料は、いずれも上述の条件を満たすものであり、少なくとも1つの面が平滑である。次に、図1(b)に示すように種单結晶1の平滑面と、セラミックス焼結体2の平滑面とを接触させて、重し4をセラミックス焼結体2上に載置し、鉛霧囲気の密閉容器5内で、1000～1450°Cの温度で加熱する。ここで用いられる密閉容器5として、白金、パラジウム、ロジウムおよび銀の少なくとも1種の金属からなる容器、あるいは緻密な磁器質のさやが好ましい。これ以外の材質では、得られた単結晶が割れやすくなるためである。また、重し4は、試料の形状や作製方法等に応じて適宜選択することができ、例えば、長時間繰り返し使用する場合には、白金板を用いることが好ましい。

【0029】なお、加熱温度が1000°C未満では、単結晶化の速度が極めて遅く、一方、1450°Cを越えると、大型で均一な結晶の作製が極めて困難になる。接触されたセラミックス焼結体と種单結晶とを加熱する時間は、その試料形状等によって適宜選択することができるが、例えば、厚みが10mm以下の場合には、好ましくは10～500時間であり、より好ましくは100～200時間、前述の温度で加熱することによって、図1(c)に示すような単結晶6が完成する。

【0030】このように、本発明の製造方法においては、特定のセラミックス焼結体と種单結晶とを、密閉容器内で鉛霧囲気中で接触させて加熱することによって、セラミックス焼結体を単結晶化するので、クラックや異物が単結晶の内部に取り込まれることを抑制することができる。さらに、分極後においても振動子に割れの発生しない酸化物単結晶が得られる。

【0031】しかも、本発明の方法を用いることによって、三角形状や円筒状、あるいは細い柱状などの任意の形状の単結晶部材を製造することができる。その結果、PZT系圧電セラミックに比べて高感度で、かつ高い信頼性を有する任意の形状の超音波プローブを安定して提供することが可能となった。

【0032】なお、本発明の方法によって製造された固溶体単結晶は、種結晶の方位に応じて任意の方位の単結晶に作製することができる。例えば、得られた単結晶を[001]軸(またはc軸)に対して垂直に切り出した後、(001)面に電極を形成し、分極処理を施した場合には、優れた電気機械結合係数を有する振動子が得られる。また、得られた単結晶を[111]軸に対して垂直に切り出した後、(111)面に電極を形成し、分極処理を施した場合には、大きな誘電率を有する単結晶が得られる。

【0033】なお、本発明の方法により得られた単結晶を短冊状振動子に加工した場合には、厚さ方向([001]軸)の音速は2000～3500m/s、半共振周波数と厚みとの積である周波数定数は1350～1500Hz·m、PZT系圧電セラミックの周波数定数は2

000~3000 Hz·mとなり、25~50%程度遅くなる。また、電気機械結合係数 k_{33} も7.2~8.5%と優れてばらつきも少なく、最大で直径100mm程度という大型、かつ高性能の振動子が得られる。

【0034】一方、本発明の方法によって製造された単結晶を、[111]軸に対して並行に切り出した後、(111)面に電極を形成した場合には、2000~8000程度の高い誘電率を有する振動子が得られる。

【0035】

【発明の実施の態様】

(実施例1) 本実施例においては、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.68}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$ からなる固溶系単結晶(以下PMNT-68/32と略す)を作製した。

【0036】まず、用いた種单結晶の作製方法を以下に詳細に説明する。種单結晶は、80モル%酸化鉛(PbO)と20モル%酸化ボロン(B_2O_3)とを融剤として用いたフラックス法で作製した。出発原料として、化学的に高純度な PbO 、 MgO 、 Nb_2O_5 、および TiO_2 の粉末を使用し、これらを上述の式で示した組成となるように調合し、さらにフラックスとして等モル量の $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ フラックスを加えた。この粉末を乾式混合機械で十分に混合した後、ゴム製の容器に収容して2トン/cm²の圧力でラバープレスを行なった。得られた塊600gを、50mmφの250cc白金容器内に収容し、900°Cまで4時間で昇温することによって溶解した。

【0037】得られた溶解物を冷却後、前述の混合粉末とフラックスとを含有するラバープレス後の塊を、さらに400g白金容器内に加え、白金で蓋をして電気炉の中心に固定した。1200°Cまで12時間で昇温した後、1°C/時間の徐冷速度で800°Cまで徐冷した後、室温まで放冷した。冷却の間、白金るつぼの下部の一端に選択的に酸素を吹き付けて冷却することによって、核発生が1ヶ所で起るようになした。

【0038】その後、白金るつぼを30%硝酸で8時間煮沸して单結晶を取り出し、得られた单結晶を観察した。その結果、得られた单結晶は矢じり状の形状であり、大きさは約20mm角であった。

【0039】この单結晶の一部を粉碎し、X線回折を行なって結晶構造を調べたところ、完全なペロブスカイト構造であることが確認された。また、この粉末の組成をICPにより分析したところ、xは約0.32であった。なお、この单結晶の格子定数は、4.018オングストロームであった。

【0040】さらに、ラウエカメラを用いて[001]軸の方位を出してこの軸に垂直にカッターで1mm厚に切断し、得られた試料を鏡面研磨した。次いで、この試料を12mm角に切断して矩形板振動子を10枚作製し、種結晶とした。

【0041】次に、セラミックス焼結体の製造方法を詳

細に説明する。セラミックス焼結体は、通常の固相反応法を用いて以下のようにして製造した。まず、出発原料として化学的に高純度な PbO 、 MgO 、 Nb_2O_5 、および TiO_2 の粉末を用いて、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.68}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$ の組成となるように調合した。この混合粉末に純水を加え、ジルコニアボールを用いてナイロン製のポットミルで20時間、混合・粉碎し乾燥させ、その後、アルミナサや内で800°Cで仮焼した。

【0042】次いで、この仮焼粉に0.5wt%の割合の酸化鉛を添加し、再び純水を加えて上述のポットミルで粉碎した後、乾燥して粉体を得た。この粉体にバインダーとしてのPVA 5%水溶液を5wt%を加えて乳鉢で混合し、48#の篩を通して造粒を行なった。得られた粒子を、金型内で50MPaの圧力を加えて40mmφ×15mmの柱状に仮成型した。

【0043】その後、仮成型体をゴム型に入れ、100MPaで静水圧プレスを用いて成型し、500°Cで4時間、電気オーブン内で加热することによって脱脂を行なった。脱脂後の成型体を2重の高密度のマグネシアサやに収容して、1200°Cで3時間焼成し、さらに、1000°Cで5時間、酸素中20MPaの圧力でホットプレスを行なって焼結体を得た。

【0044】得られた焼結体の密度を測定したところ、理論密度の99.5%であり、結晶構造は完全な單一相のペロブスカイト構造であった。なお、この焼結体の格子定数は、4.019オングストロームであった。このホットプレス焼結体から12mm×12mm×5mmの矩形板を切り出して片面を鏡面研磨し、これをセラミックス焼結体サンプルとした。

【0045】本実施例において作製されたセラミックス焼結体の格子定数と、種单結晶の格子定数との差は、0.03%である。かかる種单結晶と、セラミックス焼結体サンプルとを用いて、以下のようにして酸化物单結晶を製造した。

【0046】まず、前述の種单結晶の鏡面と、ホットプレス焼結体の鏡面とを張り合わせて白金ルツボ内に入れ、さらにその上部に重しとして数枚の同一材料のホットプレス焼結体を載置した。白金ルツボを密封した後、これらをさらにマグネシア製のルツボに入れ、電気炉内で1280°C、170時間の熱処理を行なった。冷却後、これらを取り出して破断面を観察したところ、粒界は見られず、单結晶化していることが確認された。

【0047】この熱処理体の新たに单結晶化した部分から、12mm×12mm×0.4mmの角板を切り出し、ラウエX線法により单結晶化していることを確認した。同様の寸法の角板を10枚切り出して、スパッタ法を用いてそれぞれの両面にNi-Au電極を形成した。さらに、180°Cのシリコンオイル中で1.5kV/mの電界を印加して分極処理を施し、そのまま室温まで

冷却した。その結果、分極後の振動子の割れは、10枚中に1枚も見られなかった。

【0048】得られた振動子を、ダイヤモンドブレードを用いて $150\text{ }\mu\text{m}$ 幅に切断し、矩形状の電気機械結合係数 $k_{33}^{\prime \prime}$ を測定した結果、 $k_{33}^{\prime \prime}$ は8.3%であり、そのバラツキは2%以内と極めて小さかった。

【0049】なお、本発明の方法によって製造された酸化物単結晶は、超音波プローブの振動子として特に有効である。超音波プローブの一例を図2に示す。図2に示す超音波プローブ1.5においては、本発明の方法によって製造された単結晶材料7の上下の面には、電極9および10が形成されている。8はパッキング材料、11は音響マッチング層、12は音響レンズ、13はアース電極、14はフレキシブルプリント板である。

【0050】このような超音波プローブは、前述のように圧電特性が揃っており、高い信頼性を有する。

(実施例2) 本実施例においては、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{6.29}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{3.34}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_3$ からなる固溶系単結晶(以下PSMNT 29/34/37と略す。)を製造した。

【0051】まず、用いた種单結晶の製造方法を以下に詳細に説明する。種单結晶は、7.5モル%酸化鉛 PbO と2.5%酸化ボロンとを融剤として用いたフラックス法で作製した。出発原料として、化学的に高純度(99.9%以上)な PbO 、 Sc_2O_3 、 MgO 、 Nb_2O_5 および TiO_2 の粉末を使用し、上述の式で示した組成となるように調合し、さらにフラックスとして2倍のモル量の $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスを加えた。この粉末を乾式混合機械で十分に混合した後、ゴム製の容器に収容して2トン/ cm^2 の圧力でラバープレスを行なった。得られた塊600gを、50mmΦの250cc白金容器内に収容し、900°Cまで4時間で昇温することによって溶解した。

【0052】得られた溶解物を冷却後、前述の混合粉末とフラックスとを含有するラバープレス後の塊を、さらに400g白金容器内に加え、白金で蓋をして電気炉の中心に固定した。1250°Cまで12時間で昇温した後、1°C/時間の徐冷速度で800°Cまで徐冷した後、室温まで放冷した。冷却の間、白金るつぼの下部の一点に選択的に酸素を吹き付けて冷却することによって、核発生が1ヶ所で起こるようにした。

【0053】その後、白金るつぼを30%硝酸で8時間煮沸して单結晶を取り出し、得られた单結晶を観察した。その結果、得られた单結晶は矢じり状の形状であり、大きさは約20mm角であった。

【0054】この单結晶の一部を粉碎し、X線回折を行なって結晶構造を調べたところ、完全なペロブスカイト構造であることが確認された。また、この粉末の化学分析をICPにより行い、組成値がほぼ仕込み値どおりの組成になっているのを確認した。なお、この单結晶の格

子定数は、4.025オングストロームであった。

【0055】さらに、ラウエカメラを用いて【001】軸の方位を出してこの軸に垂直にカッターで1mm厚に切断し、得られた試料を鏡面研磨した。次いで、この試料から12mm角の矩形板振動子を10枚製作して、これを種結晶とした。

【0056】次に、セラミックス焼結体の製造方法を詳細に説明する。セラミックス焼結体は、通常の固相反応法を用いて以下のようにして製造した。まず、出発原料として化学的に高純度な PbO 、 Sc_2O_3 、 MgO 、 Nb_2O_5 、および TiO_2 の粉末を用いて、PSMNT 29/34/37およびPSMNT 58/00/42の2種類の組成となるように調合した。この混合粉末に純水を加え、ジルコニアボールを用いてナイロン製のポットミルで20時間、混合・粉碎し乾燥させ、その後、この粉末をアルミナサや内で800°Cで仮焼した。

【0057】次いで、この仮焼粉に0.5wt%の酸化鉛を添加し、再び純水を加えて上記のポットミルで粉碎した後、乾燥して粉体を得た。この粉体にバインダーとしてのPVA 5%水溶液を5wt%加えて乳鉢で混合し、48#の篩を通過させて造粒を行なった。得られた粒子を、金型内で50MPaの圧力を加えて40mmΦ×15mmの仮成型した。

【0058】その後、仮成型体をゴム型に入れ、100MPaで静水圧プレスを用いて成型し、500°Cで4時間、電気オーブン内で加熱することによって脱脂を行なった。脱脂後の成型体を2重の高密度のマグネシアさやに収容して、1250°Cで3時間焼成し、さらに、1100°Cで5時間、酸素中20MPaの圧力でホットプレスを行なって焼結体を得た。

【0059】得られた焼結体の密度を測定したところ、理論密度の99.7%であり、結晶構造は完全なペロブスカイト構造であった。なお、この焼結体の格子定数は、PSMNT 29/34/37が4.025オングストロームであり、PSMNT 58/00/42は4.030オングストロームであった。このホットプレス焼結体から12mm×12mm×5mmの矩形板を切り出して片面を鏡面研磨し、これをセラミック焼結体サンプルとした。

【0060】本実施例において作製されたセラミックス焼結体の格子定数と、種单結晶の格子定数との差は、PSMNT 29/34/37ではほとんどなく、PSMNT 58/00/42では0.15%である。かかる種单結晶と、セラミックス焼結体サンプルとを用いて、以下のようにして酸化物单結晶を製造した。

【0061】まず、前述の種单結晶の鏡面と、ホットプレス焼結体の鏡面とを張り合わせて白金ルツボに入れ、さらにその上部に重しとして数枚のホットプレス焼結体を置いた。白金ルツボを密封した後、これらをさらにマグネシア製のルツボに入れ、電気炉内で1280

℃、170時間の熱処理を行なった。冷却後、これらをとりだして破断面を観察したところ、粒界は見られず、単結晶化していることが確認された。

【0062】この熱処理体の新たに単結晶化した部分から、12mm×12mm×0.4mmの角板を切り出し、ラウエX線法により単結晶化していることを確認した。同様の寸法の角板を10枚切り出して、スパッタ法を用いてそれぞれの両面にNi-Au電極を形成した。さらに、220℃のシリコンオイル中で2kV/mmの電界を印加して分極処理を施し、そのまま室温まで冷却した。その結果、分極後の振動子の割れは、10枚中に1枚も見られなかった。

【0063】得られた振動子を、ダイヤモンドブレードを用いて150μm幅に切断し、電気機械結合係数 $k_{33}^{\prime \prime}$ を測定した結果、 $k_{33}^{\prime \prime}$ は80%であり、そのバラツキは2%以内と極めて小さかった。

【0064】(実施例3) 本実施例においては、Pb $\{(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.32}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.23}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})_{0.18}\text{Ti}_{0.29}\}\text{O}_3$ からなる固溶系単結晶(以下PZNNTT 30/23/18/29と略す)を作製した。

【0065】まず、用いた種单結晶の製造方法を、以下に詳細に説明する。種单結晶は、90モル%酸化鉛PbOと10モル%酸化ボロンとを融剤として用いたフラックス法で作製した。出発原料としては、化学的に高純度なPbO、Sc₂O₃、MgO、Nb₂O₅、Ta₂O₅およびTiO₂の粉末を使用し、これらを上述の式で示した組成となるように調合し、さらにフラックスとして2倍のモル量のPbO-B₂O₃フラックスをこの混合粉末に加えた。得られた粉末を、前述と同様にしてラバープレスを行なった後、溶解した。

【0066】これを冷却後、前述と同様にして電気炉の中心に固定した。1250℃まで1.2時間で昇温した後、1℃/時間の徐冷速度で800℃まで徐冷し、さらに室温まで放冷した。冷却の間、白金るつぼの下部の一点に選択的に酸素を吹き付けて冷却し、核発生が1ヶ所で起るようとした。

【0067】その後、白金るつぼを30%硝酸で8時間煮沸して单結晶を取り出し、得られた单結晶を観察した。その結果、得られた单結晶は矢じり状の形状であり、大きさは約20mm角であった。

【0068】この单結晶の一部を粉碎し、X線回折を行なって、結晶構造を調べたところ、完全なペロブスカイト構造であることが確認された。また、この粉末の組成をICPにより分析したところ、ほぼ仕込み値どおりの組成値であった。なお、この单結晶の格子定数は、4.034オングストロームであった。

【0069】さらに、ラウエカメラを用いて[001]軸の方針を出して、この軸に垂直にカッターで1mm厚に切断して得られた試料を鏡面研磨した。次いで、この

試料を12mm角に切断して矩形板振動子を10枚作製し、これを種結晶とした。

【0070】セラミックス焼結体は、出発原料として、化学的に高純度なPbO、Sc₂O₃、MgO、Nb₂O₅、Ta₂O₅およびTiO₂の粉末を使用し、Pb $\{(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.30}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.23}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})_{0.18}\text{Ti}_{0.29}\}\text{O}_3$ の組成となるように調合した。この混合粉末に純水を加え、ジルコニアボールを用いてナイロン製のポットミルで20時間、混合・粉碎し乾燥させ、その後、アルミナサや内で800℃で仮焼した。

【0071】次いで、この仮焼粉に0.5wt%の割合の酸化鉛を添加し、再び純水を加えて上述のポットミルで粉碎した後、乾燥して粉体を得た。この粉体にバインダーとしてのPVA 5%水溶液を5wt%を加えて乳鉢で混合し、4.8#の篩を通過させて造粒を行なった。得られた粒子を、金型内で50MPaの圧力を加えて40mmφ×15mmに仮成型した。

【0072】その後、仮成型体をゴム型に入れ、100MPaで静水圧プレスを用いて成型し、500℃で4時間、電気オーブン内で加熱することによって脱脂を行なった。脱脂後の成型体を2重の高密度のマグネシアサやに収容して、1300℃で4時間焼成し、さらに、1150℃で5時間、酸素中でホットプレスを行なって焼結体を得た。

【0073】得られた焼結体の密度を測定したところ、理論密度の99.2%であり、結晶構造は、單一層のペロブスカイト構造であった。なお、この焼結体の格子定数は、4.034オングストロームであった。このホットプレス焼結体から12mm×12mm×5mmの矩形板を切り出して片面を鏡面研磨し、これをセラミックス焼結体サンプルとした。

【0074】また、(110)方向に鏡面研磨した单結晶板のSrTiO₃を用意した。この格子定数は、3.903オングストロームである。これを基板としてその上部に前述の30PZN-23PMN-18PST-29PTを載置した。

【0075】本実施例において作製されたセラミックス焼結体の格子定数と、種单結晶の格子定数との差は、3.3%である。かかる種单結晶と、セラミックス焼結体サンプルとを用いて、以下のようにして酸化物单結晶を製造した。

【0076】まず、前述の種单結晶の鏡面と、ホットプレス焼結体の鏡面とを張り合わせて白金ルツボ内に入れ、さらにその上部に重しとして数枚のホットプレス焼結体を載置した。白金ルツボを密封した後、これらをさらにマグネシア製のルツボに入れ、電気炉内で1280℃、170時間の熱処理を行なった。冷却後、これらを取り出して破断面を観察したところ、粒界は見られず、单結晶化していることが確認された。

【0077】この熱処理体の新たに単結晶化した部分から、 $1.2\text{ mm} \times 1.2\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ の角板を切り出し、ラウエ×線法により単結晶化していることを確認した。同様の寸法の角板を10枚切り出して、スパッタ法を用いてそれぞれの両面にNi-Au電極を形成した。さらに、 220°C のシリコンオイル中で 2 kV/mm の電界を印加して分極処理を施し、そのまま室温まで冷却した。その結果、分極後の振動子の割れは、10枚中に1枚も見られなかった。

【0078】得られた振動子を、ダイヤモンドブレードを用いて 1.50 mm 幅に切断し、矩形状の電気機械結合係数 k_{33}' を測定した結果、 k_{33}' は8.1%であり、そのバラツキは2.5%以内と極めて小さかった。

【0079】以上、実施例1～2においては、同一組成系のセラミックス焼結体と種单結晶とを用いて本発明の方法により单結晶を製造し、実施例3においてはペロブスカイト構造のSrTiO₃を種单結晶としたが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0080】種单結晶として、格子定数4.20オングストロームのMgO单結晶を用い、セラミックス材料として、格子定数4.041オングストロームのPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃を用いて、前述と同様にして密閉容器内で熱処理を行なったところ、同様に单結晶化が確認された。

【0081】なお、種結晶としてTiO₂A面(4.59オングストローム)を用いて、前述と同様の方法にてPMN(4.04オングストローム)やPSN(4.08オングストローム)を作製した場合には、加熱後に得られた酸化物は多結晶であり、さらにクラックが生じた。なお、この場合には、種单結晶の格子定数とセラミックス焼結体の格子定数との差は、それぞれ13.6%および11.1%である。すなわち、格子定数の差が10%を越える種单結晶とセラミックス焼結体とを用いた場合には、单結晶の酸化物を得ることができないばかりか、クラックが発生することがわかる。

【0082】以上の結果から、本発明の製造方法を用い

ることによって、大型でもクラックや異物の発生が少なく、しかも、分極後には安定した特性を示す单結晶が得られることがわかった。

【0083】なお、上述の実施例では、(PMNT68/32)、(PSMNT 29/34/37)および(PZMNSTT 30/23/18/29)を例に挙げて本発明の製造方法を説明したが、本発明は、これに限定されるものではない。その他の同様な圧電单結晶材料であるPb_{1-x}(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{0.53}Ti_{0.42}O₃やPb_{1-x}(Sc_{1/2}Ta_{1/2})_{0.55}Ti_{0.37}O₃やPb_{1-x}(Yb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.50}O₃、Pb_{1-x}(In_{1/2}Nb_{1/2})_{0.63}Ti_{0.37}O₃などを含んだ場合も同様な結果が得られる。

【0084】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、クラックや異物の発生が少なく、分極後でも安定した特性を示す大型な单結晶が製造可能な方法が得られる。本発明の方法によって製造された单結晶は、超音波プローブの振動子として特に有効であるが、これ以外にも、非破壊検査機器、コンデンサ材料あるいは光学材料等、单結晶材料が使用される全ての用途に効果を発揮することが期待される。

【図面の簡単な説明】

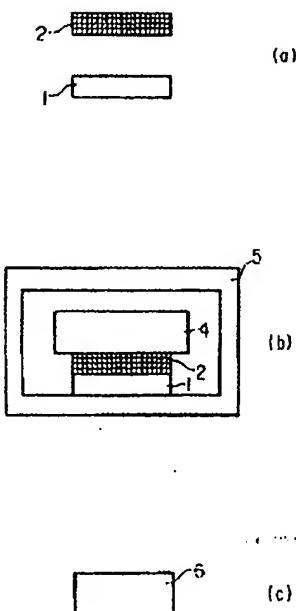
【図1】本発明の酸化物单結晶の製造方法の概念を示す図。

【図2】本発明の方法により製造された单結晶を用いたプローブの短冊状振動子の構成を示す斜視図。

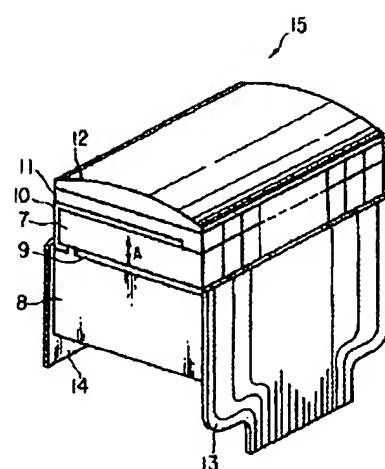
【符号の説明】

- 1…種单結晶、2…セラミックス焼成体、3…密閉容器、4…重し
- 5…密閉容器、6…完成した单結晶、7…单結晶材料、8…バッキング材料
- 9…電極、10…電極、11…音響マッチング層、12…音響レンズ
- 13…アース電極、14…フレキシブルプリント板、15…超音波プローブ。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 史郎
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

THIS PAGE BLANK (USPTO)